

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-171563

(P2000-171563A)

(43)公開日 平成12年6月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 1 T 1/202
C 0 9 K 11/00
11/08
11/84
G 0 1 T 1/20

識別記号
C P D

F I
G 0 1 T 1/202
C 0 9 K 11/00
11/08
11/84
G 0 1 T 1/20

テマコード⁸(参考)
E
B
C P D
B

審査請求 有 請求項の数10 O L (全14頁)

(21)出願番号

特願平11-275163

(22)出願日

平成11年9月28日(1999.9.28)

(31)優先権主張番号

特願平10-277724

(32)優先日

平成10年9月30日(1998.9.30)

(33)優先権主張国

日本 (J P)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 玉谷正昭

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 東

芝リサーチコンサルティング株式会社内

(72)発明者 奥村美和

栃木県大田原市下石上1385 株式会社東芝

那須工場内

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤一雄 (外3名)

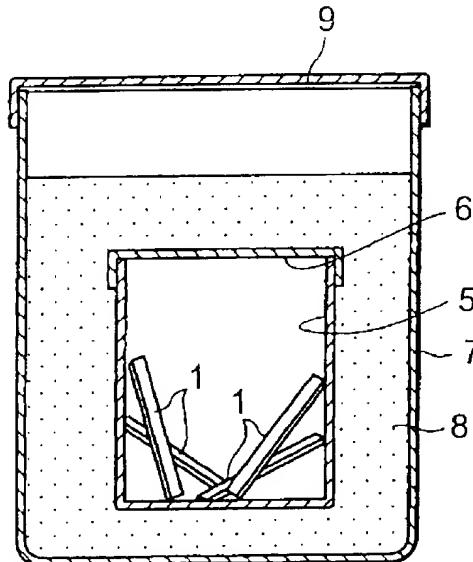
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックシンチレータの製造方法、セラミックシンチレータ、シンチレータブロック、X線検出器およびX線CT撮像装置

(57)【要約】

【課題】 焼結時の圧力、歪み、化学量論組成のずれ等により発生する着色と、ダイシング等の加工時に発生する着色とを全面的に除去する。

【解決手段】 希土類オキシ硫化物焼結体を、イオウと酸素の混合雰囲気中で900°C~1200°Cの温度により熱処理を施し、焼結体の表面に島状の希土類酸化物相を形成することにより、セラミックシンチレータを製造する。したがって、このセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備え、かつ、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態にあることになり、光出力特性が改善される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 SO_2 および SO_3 の少なくとも 1 種を生成するステップと； SO_2 および SO_3 の少なくとも 1 種と希土類オキシ硫化物からなる焼結体とを $900\text{~}1200^\circ\text{C}$ で反応させるステップと； 前記ステップの反応により前記焼結体の表面に希土類酸化物相を形成するステップと； を備えることを特徴とするセラミックシンチレータの製造方法。

【請求項2】 光出力特性を改善させたセラミックシンチレータの製造方法であって、

実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなる焼結体および硫化物を配置するステップと、

前記容器中に配置された焼結体および硫化物を $900\text{~}1200^\circ\text{C}$ で熱処理するステップと、

を備えることを特徴とする請求項1に記載のセラミックシンチレータの製造方法。

【請求項3】 希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備え、光出力特性を改善させたセラミックシンチレータの製造方法であって、

実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材料としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、

前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を $900\text{~}1200^\circ\text{C}$ で熱処理するプロセスと、

前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと、を経て形成されたことを特徴とするセラミックシンチレータの製造方法。

【請求項4】 希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とを備え、光出力特性を改善させたセラミックシンチレータであって、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態にあることを特徴とするセラミックシンチレータ。

【請求項5】 前記表面の平均表面粗さ R_a が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項4に記載のセラミックシンチレータ。

【請求項6】 矩形の棒状に形成されたセラミックシンチレータを縦横方向に複数集積させて構成されたシンチレータブロックであって、

前記セラミックシンチレータは、原材料としての焼結体の表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態にあり、かつ、隣接するセラミックシンチレータの間には、反射材が介挿されていることを特徴とするシンチレータブロック。

【請求項7】 X 線の入射方向を規制するコリメータと、反射材を介して縦列方向に整列されたセラミックシンチレータよりなるシンチレータブロックと、このシンチレ

ータブロックの各セラミックシンチレータに対応してフォトダイオードが配列された光電変換部と、を備える X 線検出器であって、

前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備えると共に、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材料としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を $900\text{~}1200^\circ\text{C}$ で熱処理するプロセスと、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと、を経て形成されていることを特徴とする X 線検出器。

【請求項8】 所定の角度で拡散する方向に X 線を出射する X 線管と、撮像対象を介して前記 X 線管より出射された X 線を検出するためコリメータ、シンチレータブロックおよび光電変換部を含む X 線検出器と、前記光電変換部の検出信号を入力して演算処理するコンピュータと、このコンピュータの処理により再生された X 線による画像を表示するディスプレイと、を備える X 線 CT 撮像装置において、

前記 X 線検出器のシンチレータブロックは、反射材を介して縦列方向に整列された複数のセラミックシンチレータよりなり、

このセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備えると共に、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材料としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を $900\text{~}1200^\circ\text{C}$ で熱処理するプロセスと、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと、を経て形成されていることを特徴とする X 線 CT 撮像装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセラミックシンチレータおよびその製造方法に係り、特に X 線、 γ 線、中性子線等の放射線を検出する放射線検出器に適用して好適なセラミックシンチレータおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シンチレータ（蛍光化剤）は、 X 線などの放射線の刺激によって可視光または可視光に近い波長の電磁波を放射する材料であり、シンチレーションカウンタとして、例えば X 線 CT 装置（ X 線断層撮影装置）の放射線検出器に用いられている。図15は X 線 CT 装置における放射線検出器の概略構成を示したものである。

【0003】同図において、放射線検出器は、シンチレータ1と、シンチレータ1に光学的に結合するように配置されたフォトダイオード2と、被見体を介して図の矢印方向より入射するX線の刺激によってシンチレータ1が発光する可視光量に応じてフォトダイオード2からの出力を演算処理して画像化するコンピュータ処理部4と、を備えている。

【0004】なお、図中の符号3は、放射線を透過させ可視光を反射させる放射線透過型の可視光反射膜である。以上のように放射線検出器に設けられたこの種のシンチレータ1は、X線などの刺激による発光効率(感度)が低下しないこと、残光(アフターグロー)が短いこと、長時間のX線等の被曝により光出力が低下しないこと(安定性が保証されていること)などが要求される。

【0005】従来、このようなシンチレータとしては、例えばタンゲステン酸カドミウム(CdWO₄)、ヨウ化ナトリウム(NaI)、ヨウ化セシウム(CsI)等の単結晶体、立方晶系希土類酸化物セラミックス、ガドリニウムオキシ硫化物: プラセオジム(Gd₂O₂S: Pr)、ガドリニウムオキシ硫化物: テルビウム(Gd₂O₂S: Tb)等の希土類オキシ硫化物セラミックスが知られている。

【0006】特に、(Gd_{1-x}, Pr_x)₂O₂Sや(Gd_{1-x-y}, Pr_x, Ce_y)₂O₂Sなどの希土類オキシ硫化物セラミックスは、X軸吸収係数が大きく発光の残光時間が短く、X線検出用シンチレータとして望ましい。

【0007】なお、Prの賦活濃度、Tbの賦活濃度、Euの賦活濃度は、低すぎても、また、高すぎても発光効率が低下する。

【0008】この種のセラミックシンチレータは高い検出感度を得るために、透光性を有することが要求されており、このような目的や要求に対応して上記希土類オキシ硫化物セラミックスは、例えば原料粉末をホットプレス法や熱間静水圧プレス(HIP-Hot Isostatic Pressing)法などを用いて焼結させ、このセラミックス焼結体からブレードソー、ワイヤーソーなどにより所望の形状や寸法に切り出して、シンチレータとして用いられている。

【0009】なお、ホットプレス法やHIP法により焼結し、切り出したまでは、焼結時に歪みが生じたり圧力が掛かること、出来上がった焼結体の組成が化学量論比から僅かにずれること、などにより黒っぽく着色されてしまう。組成の変動や歪み・着色は、光出力やアフターグローおよび安定性等を悪くすることになる。このようなシンチレータ内部の着色を取り去ることを目的として、水素または硫化水素と不活性ガスとの混合ガス等の雰囲気中で、800~1400°Cで熱処理することも試みられたが、完全に着色を取り去ることはできなかつた。

【0010】さらに、希土類オキシ硫化物焼結体からなるセラミックシンチレータは、ホットプレス法やHIP法などによる多結晶焼結体から切り出すことによって得られるが、この切り出し工程を経ると、結晶が破碎されることによって発生する3~5μmの破碎層と、さらに切り出しのときに加えられた圧力により着色された着色層が生じている。

【0011】この着色は、X線などの放射線により励起されたときの発光効率を大幅に低下させる。表面層の着色に起因する発光効率の低下に対する対策として、表面層を腐食液により強制的に洗い流すことも提案されているが、表面の着色を取り去ることができるだけであり、焼結時に発生した内部の着色を取り去ることはできなかった。さらに、表面に凹凸が形成されているため、腐食液が破碎層の凹部の着色を優先的に取り去り、場合によっては3~5μmほどの溝を形成してしまうことになる。すなわち、破碎層を伝わって5μm付近まで空洞化されてしまうため、光が内部に籠もってしまい、例えばフォトダイオードなどの光検出器に組み込んだときに、光結合のマッチングが悪くなったり、光出力が低下するなどの問題が発生していた。

【0012】そこで従来は、焼結時に生じた内部の着色と切り出しによって生じた表面の着色の両方を取り去ることを目的として、0.5~200ppmの酸素を含む不活性雰囲気中で熱処理が行なわれていた(特開平6-201834号公報参照)。

【0013】しかしながら、この方法によれば、歪みを取り除くことと、化学量論比から酸素の欠損を埋めることはできるが、イオウの欠損を埋めることができないために、アフターグローがやや長くなり、劣化や光出力の点でも僅かに劣っていた。また、その表面層は、M₂O₃層あるいはM₂O₂SO₄層(Mはイットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)等)により覆われていたために、残光が長く発光効率の低いこれらの層の成分が加わり、発光効率の改善・向上が損なわれ易いという問題があった。

【0014】また、イオウの欠損を埋めることができなかったために生じる内部着色は、焼結体の部位に応じたばらつきとして発生しており、シンチレータビース同士の特性の格差(ばらつき)が大きいという問題があった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述した問題に鑑みてなされたものであり、セラミックの焼結時に発生する内部着色と、切り出し時に発生する表面着色とを取り除くことにより、光出力特性が高く、アフターグローが短く、安定性に優れたセラミックシンチレータを提供することを目的としている。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた

め、本発明の第1の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法は、 SO_2 および SO_3 の少なくとも1種を生成する工程と、 SO_2 および SO_3 の少なくとも1種と希土類オキシ硫化物よりなる焼結体とを900～1200°Cで反応させて前記焼結体の表面に希土類酸化物相を形成する工程と、を有するものである。

【0017】また、本発明の第2の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法は、実質的に密閉され、かつ、酸素を含有する容器中に希土類オキシ硫化物よりなる焼結体および硫化物材料を配置し、900～1200°Cで熱処理するようにしたものである。

【0018】これらの第1および第2の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法を採用することにより、焼結時に発生したイオウ欠損と、酸素欠損を埋めることができ、光出力の向上、アフターグローの短縮、劣化の低減等が可能となる。

【0019】また、本発明の第3の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法は、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備え、光出力特性を改善させたセラミックシンチレータの製造方法であって、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を900～1200°Cで熱処理するプロセスと、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと、を備えることを特徴とする。

【0020】また、本発明の第4の構成に係るセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とかなるものであって、前記焼結体の表面で希土類オキシ硫化物相あるいは前記希土類酸化物相が分散状態にあるものである。このような構成にすることにより、シンチレータの発光効率を向上させ、アフターグローを短かくし、劣化を低減することが可能となる。

【0021】また、本発明の第5の構成に係るセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とかなり、平均表面荒さ R_a が0.01以上0.80 μm 以下で構成したものである。このように構成することにより、セラミックシンチレータと光学的に結合されるフォトダイオードなどのマッチング特性を良好とすることが可能となり光出力特性を向上させることができとなる。

【0022】また、本発明の第6の構成に係るシンチレータブロックは、矩形の棒状に形成されたセラミックシンチレータを縦横方向に複数集積させて構成されたシンチレータブロックであって、前記セラミックシンチレータは、原材としての焼結体の表面で希土類硫化物相また

10

20

30

40

50

は前記希土類酸化物相が分散状態にあり、かつ、隣接するセラミックシンチレータの間には、反射材が介挿されていることを特徴としている。

【0023】また、本発明の第7の構成に係るX線検出器は、X線の入射方向を規制するコリメータと、反射材を介して縦列方向に整列されたセラミックシンチレータよりなるシンチレータブロックと、このシンチレータブロックの各セラミックシンチレータに対応してフォトダイオードが配列された光電変換部と、を備えるX線検出器であって、前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備えると共に、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を900～1200°Cで熱処理するプロセスと、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと、を経て形成されていることを特徴としている。

【0024】また、本発明の第8の構成に係るX線CT撮像装置は、所定の角度で拡散する方向にX線を射出するX線管と、撮像対象を介して前記X線管より射出されたX線を検出するためコリメータ、シンチレータブロックおよび光電変換部を含むX線検出器と、前記光電変換部の検出信号を入力して演算処理するコンピュータと、このコンピュータの処理により再生されたX線による画像を表示するディスプレイと、を備えるX線CT撮像装置において、前記X線検出器のシンチレータブロックは、反射材を介して縦列方向に整列された複数のセラミックシンチレータよりなり、このセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備えると共に、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を900～1200°Cで熱処理するプロセスと、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと、を経て形成されていることを特徴としている。

【0025】このように、第1ないし5の構成に係るセラミックシンチレータおよびその製造方法を適用することにより、第6ないし第8の構成に係るシンチレータブロック、X線検出器、X線CT撮像装置の光透過性能を格段に向上させるセラミックシンチレータを提供することができるうことになる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るセラミックシンチレータおよびその製造方法の好適な実施形態について

て添付図面を参照しながら詳細に説明する。

【0027】本発明に係るセラミックシンチレータに用いられる希土類オキシ硫化物として好ましいものは、 $(M_{1-x}, Pr_x)_2O_2S$ 、 $(M_{1-y}, Tb_y)_2O_2S$ 、 $(M_{1-z}, Eu_z)_2O_2S$ (Mはイットリウム (Y)、ランタン (La)、ガドリニウム (Gd)) などである。特にMがGdの場合には、X線吸収係数が大きいためX線用シンチレータとして望ましい。なお、前記Prの賦活濃度x、Tbの賦活濃度y、Euの賦活濃度zは低すぎても高すぎても発光効率が低下するため、それぞれ

0.0001 < x < 0.01,

0.001 < y < 0.2,

0.001 < z < 0.2

の範囲内に設定することが望ましい。

【0028】本発明の第1実施形態に係るセラミックシンチレータにおいて、希土類オキシ硫化物相あるいは希土類酸化物相が分散状態にあるとは、希土類オキシ硫化物の焼結体表面に希土類酸化物相が島状に分散している状態、あるいは焼結体が希土類酸化物相に覆われた状態で、焼結体を構成する希土類オキシ硫化物の露出部が島状に分散している状態を指している。

【0029】好ましい分散状態は、シンチレータの表面積の10%以上、90%以下、さらには80%以下が希土類酸化物相である状態である。希土類酸化物相の被覆率が高いと、酸化物相による光出力の低下、アフターグローが長くなり、劣化が目立つためである。希土類酸化物相の被覆率が低いと酸素が充分に供給されないため着色が完全には消え去らず、光出力の低下を招くことになる。

【0030】このようなセラミックシンチレータを得るために、 SO_2 あるいは SO_3 と希土類オキシ硫化物とを反応させれば良い。具体的には、イオウと酸素を含む雰囲気中で希土類オキシ硫化物の焼結体を加熱処理すれば良く、特に酸素原子に対するイオウ原子の個数の割合が、1%~50%であることが望ましい。50%を超えると、焼結体表面に Gd_2O_2S あるいは Gd_2S_3 相を結果的に形成してしまい、光出力の低下や劣化、アフターグローが長くなるなどの現象を引き起こす虞れがある。また、1%未満であるとセラミックシンチレータのイオウ欠損を埋めることができず、本発明の効果を充分に得ることができない。

【0031】 SO_2 あるいは SO_3 雰囲気はこれらを含むガスをセラミックシンチレータ上に流しても良い。あるいは工業的に更に再現性が良く、大量に製造が可能な二重るつぼ方式が有利である。この方式では、図1に示すように、小るつぼ5内にセラミックシンチレータ1を入れて小蓋6をして大るつぼ7の中に入れ、小るつぼ5の周囲に硫化物粉体8を詰め込んでから大蓋9によりシンチレータ1を二重に密閉している。この二重るつぼを図示されない炉内に入れて空気中で焼成する。

【0032】ここで、硫化物は焼成温度まであるいは焼成温度で分解あるいは酸素と反応して SO_2 あるいは SO_3 を発生させる材料であることが望ましく、形態としては粉体とされている。例えば、希土類オキシ硫化物、硫化亜鉛、アルカリ土類ガリウム硫化物、アルカリ土類希土類硫化物を用いることができる。これらの粉体材料は純粋化合物であっても良いが、賦活剤を含む蛍光体であっても本発明の目的を達成することができる。化合物を用いるのではなく、単体のイオウを用いることもできる。

【0033】この二重るつぼ方式は、セラミックシンチレータ1を入れた酸素を含む小るつぼ5中の空間と、大るつぼ7の外部の空間の空気とを遮断して、セラミックシンチレータ1を焼成中の雰囲気を SO_2 あるいは SO_3 を含む雰囲気にするためのものである。このような雰囲気の管理と小るつぼ5の周囲に充填された粉体が小るつぼ5内に入るのを防止するためには三重以上にるつぼを重ね合わせる構造を採用することも可能である。また、同様の目的で、上記硫化物の焼結体よりなる箱を構成して、上記セラミックシンチレータをこの箱内に入れてそのまま焼成しても同様の組成物が得られる。また、硫化物焼結体の箱を上記大るつぼ内に入れて焼成しても同様の組成物を得ることができる。

【0034】また、熱処理温度は900~1200°Cであることが望ましく、1200°Cを超えるとエッチング現象が起こり、表面が白濁してしまい出力低下を引き起こすことになる。900°C未満では、イオウや酸素がセラミック中へ充分に拡散されず、本発明の効果を充分に得ることができない。加熱時間としては、1時間以上24時間以内が望ましい。1時間未満の場合、イオウ、酸素のセラミックシンチレータへの拡散が充分に行なわれず、24時間を超えた場合、光出力が低下し、劣化が進み、アフターグローが長くなる等の不具合が生じ、本発明による特性が得られなくなる虞れがある。

【0035】以上のように、例えば図1に示す硫化物粉体8を詰めた二重るつぼ5、7により SO_2 あるいは SO_3 雰囲気中でセラミックシンチレータを焼成することにより、図2に示すように、表面に硫化物相が現れた本発明に係るセラミックシンチレータ1が得られる。図2において、セラミックシンチレータ1は例えば厚さ2mm、幅1mm、長さ30mm程度の棒状のものであり、カラーカソードルミネッセンス像として観察すると、その表面層は基材10が、例えば $Gd_2O_2S : Pr$ の六方最密結晶構造で緑色を呈しており、その中に酸化相としての $oxide$ の結晶相が多数の赤色島部11として析出した状態となっている。セラミックシンチレータ1が焼成される雰囲気中にイオウ (S) 成分と酸素 (O) 成分が含まれているので、これらにより赤色島部11の結晶相が緑色の基材10中に現れることになる。この表面層における島部11の結晶相はセラミックシンチレータ

の後処理工程により研磨して失われてしまうが、このような結晶相が表面に一時的にでも形成されることにより、酸素欠損ばかりでなくイオウ欠損をも埋めることができ、内部着色を抑えることができる。

【0036】図3は、所望の形状に切断加工したままの希土類オキシ硫化物多結晶焼結体と、この希土類オキシ硫化物多結晶焼結体をイオウと酸素との混合雰囲気中で熱処理した後のものに、光照射したときの透過率を測定した結果を示している。図3において、縦軸には光透過率が示され、横軸は透過試験を行なった透過光の波長を示しており、熱処理前の曲線12に対して熱処理後の曲線13を比較すると、図示のように緑色と赤色の透過率が高くなり、550 nmの波長の近辺では略々10%の透過率の向上が見られることが分かる。

【0037】また、希土類オキシ硫化物表面に希土類酸化物相を有するセラミックシンチレータにおいては、その表面が平滑であることが望ましく、具体的には平均表面粗さRaが、0.01~0.80 μmであることが望ましい。平均表面粗さRaが0.80 μm以上の場合、光の散乱が大きくなり多重散乱による光の損失が大きくなり、このため出力低下を引き起こすことになる。また、平均表面粗さRaを0.01 μmより小さくして平滑度を上げても、発光効率がさらに向上するようなことはない。

【0038】例えば、酸性腐食液によりエッチングしたものは、通常は粗さRaが0.50 μmよりも大きくなるため、焼結体をカッティングした後、微細なダイヤモンドやCeO₂、SiC等によりカッティングによる破碎面を取り除くまで研磨したものとすることで、表面粗さRaを0.01 μm程度にまで小さくすることが可能である。

【0039】図4および図5は、ヘイズ測定装置の概略図である。正透過率(Tr)を計測するためには、図4に示すように、光源15とセラミックシンチレータ1とを8cmの間隔で配置すると共に、セラミックシンチレータ1とフォトマル17とを6cmの間隔で配置している。また、全透過率(T)を計測するためには、図5に示すように、積分球18に密着させたセラミックシンチレータ1に光源15からの光を照射し、この積分球からの光をフォトマル17によって計測するようにしている。ヘイズは光散乱の程度を表し、全透過率と正透過率の差、すなわち拡散透過率(T-Tr)と、全透過率{(T-Tr)/T}の百分率により表されるものである。

【0040】前述の表面粗さRaが0.01~0.80 μmのセラミックシンチレータであって、その厚さが0.5 mmのヘイズ(拡散透過率/全透過率)を、図4および図5に示すヘイズ測定装置により測定したところ、50%~90%と光散乱が充分に小さくなっている。同様の形状のもので、表面粗さRaが0.9 μmの

ものを使用すると、99.7%となり、光散乱が大きくなり、0.80 μmを超えると特性が下がることになる。このように光散乱が大きいと、光がフォトダイオードに到達するまでに光反射層やシンチレータの表面の汚れなどにより、多重散乱する間に光の吸収が繰り返し行なわれる結果、フォトダイオードに到達する光出力は小さくなってしまう。以下に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0041】実施例1

10 組成式(Gd_{0.999}Pr_{0.001})₂O₂Sで示される希土類オキシ硫化物粉末を原料として、冷間プレスによる成形を行なった後、この成形体を金属属性気密容器ないに封入し、アルゴン雰囲気中で1500°C×2000気圧の条件によるHIP処理を施した。これを冷却した後、金属製気密容器からセラミックス焼結体を取り出し、このセラミックス焼結体からダイシング=600によりカッティングし、GC2000による研磨により、0.79 mm×2.2 mm×29 mmのシンチレータ片を作成した。このシンチレータ片の表面平滑度は粗さRaが0.34であった。また、500 nmでの光透過率は40%であった。

【0042】このシンチレータ片20本を50ccアルミナ容器に入れ、さらに、この50ccアルミナ容器を280ccアルミナ容器の中に入れる。50ccアルミナ容器の周りにGd₂O₂S:Pr粉体を詰めた。この状態で1100°Cで5時間熱処理を施して、セラミックシンチレータを得た。

【0043】比較例1

上記実施例1に対して熱処理をしていないものが比較例30 1である。セラミックシンチレータの表面をカラーカソードルミネッセンス像により観察するとGd₂O₂S:Prの緑色の発光の割合が100%であった。さらに、前記シンチレータ片に管電圧120kV、200mA sの条件でX線を照射したときの出力は、CdWO₄単結晶を比較試料としたときの出力の120%であった。X線を停止後100ms時でのアフターグローは、X線照射時の0.015%であった。また400mA sで、200回照射した後の光出力は、照射前の90%であった(比較例1)。

【0044】このセラミックシンチレータをカラーカソードルミネッセンスを用いて観察したとき、Gd₂O₃:Prの赤色発光は、Gd₂O₂S:Prの緑色発光の割合に対して80%であった。このセラミックシンチレータの表面平滑度は熱処理前と同じ表面粗さRaが0.34であり、550 nmの透過率は50%と向上していた。さらに、前記シンチレータ片に管電圧120kV、200mA sの条件でX線を照射した時の光出力はCdWO₄単結晶を比較試料としたときの190%であった。また、表面層のX線回折をとったところ、Gd₂O₂Sの回折線以外にもGd₂O₃の回折線が見られた。400mA

sで200回照射した後の光出力は、照射前の99%であった。

【0045】比較例1の表面相のX線回折をとったところ、 Gd_2O_3S 相のみであった。実施例1の Gd_2O_3S の回折ピークの広がりは、比較例1の Gd_2O_3S の回折ピークの広がりに比べて狭かった。

【0046】実施例2

比較例1のシンチレータ片20本をアルミナポートに入れ、このポートを管状アルミナ炉に入れた。このアルミナ炉中に1%の SO_2 を含む窒素ガスを流し、1100°Cで5時間熱処理を行なった。得られたシンチレータ片のX線回折は、 Gd_2O_3S 相に加えて Gd_2O_3 相を示した。カラーカソードルミネッセンス像観察で、 $Gd_2O_3 : Pr$ の赤色発光部の割合はシンチレータの全面積に対して70%であった。表面粗さは0.36μmであった。シンチレータ表面と内部の付加的着色は消失した。X線照射での平均光出力は $CdWO_4$ に対して180%に改善された。X照射停止後100msのアフターグローは、X線照射時の0.00015%に改善された。400mAで200回繰り返しX線照射した後の光出力は、照射前の98%であった。

【0047】比較例2

比較例1のシンチレータ片20本をアルミナポートに入れ、このポートを管状アルミナ炉に入れた。このアルミナ炉中に1%の SO_2 を含む窒素ガスを流し、1100°Cで5時間熱処理を行なった。得られたシンチレータ片のX線回折は、 Gd_2O_3S 相のみを示した。カラーカソードルミネッセンス像観察で、 $Gd_2O_3S : Pr$ の緑色発光部ではなく、 $Gd_2O_3 : Pr$ の赤色発光部がシンチレータ表面の全部を占めた。表面着色は消失するが、表面光散乱は増加し、表面粗さRaは0.9μmであった。シンチレータ内部の着色はほとんど消失し、500nmの光透過率は50%に改善された。光出力は $CdWO_4$ 単結晶に比べて170%に改善された。しかし、シンチレータピース間の出力のばらつきは5%で、本発明の実施例に比べて大きかった。X照射停止後100msのアフターグローは幾分改善され、0.005%であった。400mAで200回繰り返しX線照射した後の光出力は、95%であり、処理前に比べて改善されたが、本発明の実施例に比べると改善の程度は小さかった。これらの結果は、この熱処理によってシンチレータ内部の酸素欠損は埋められるがイオウ欠損は埋められていないと考えることによって説明することができる。

【0048】実施例3～14

硫化物、熱処理条件を図6に示す表のように変化させた実施例3ないし14について、実施例1と同様にしてセラミックシンチレータを得て、その表面相における Gd_2O_3 の割合と $CdWO_4$ の比較例と比較した光出力とを測定した結果を得た。図6に明らかなように、何れの実施例においても表面相の改善と光出力の大幅な向上が確

認された。

【0049】実施例15

実施例1と同様にしてセラミックシンチレータを作成した後、さらにその表面をダイヤモンド砥粒で研磨し、0.79mm×2.2mm×29.0mmの大きさのセラミックシンチレータを作成した。このときの表面粗さRaは、0.01であり、表面 Gd_2O_3 相は研磨により除去されていた。光出力は185%であった。

【0050】実施例16～18

出発原料として $Gd_2O_3S : Pr$ の変わりに、 $Gd_2O_3S : Pr, Ce, Gd_2O_3S : Tb, Gd_2O_3S : Eu$ を用いて実施例1と同様にして作成した各セラミックス焼結体から、0.79mm×2.2mm×29.0mmのセラミックシンチレータ片をそれぞれ切り出し、これらのシンチレータ片20本分をアルミナ容器に収容し、イオウを2g封入して密閉した。

【0051】密閉した状態で1100°Cで5時間熱処理を施し、セラミックシンチレータを得た。これらのセラミックシンチレータは、何れも表面 Gd_2O_3 相が80%であり、熱処理前の光出力に対して150%の改善を示した。これら実施例16～18を表として纏めたものが図7である。なお、上述した実施例1～18の各例において、シンチレータピース間の特性のばらつきは、1%以内であった。

【0052】比較例3

比較例1のセラミックに塩酸と過酸化水素水を1:1の割合で混合したエッティング液（腐食液）を用い、表面を5μmほど溶解させる。その後、水により洗浄してセラミックシンチレータを作成した。このときの光出力は、 $CdWO_4$ に比べて150%であった。ピース間のばらつきは10%であった。

【0053】以上、詳細に説明したように、本発明に係るセラミックシンチレータおよびその製造方法によれば、焼結時の酸素欠損やイオウ欠損を埋め、歪みや応力を取り除き内部着色を軽減させ、さらに切断加工に伴う表面着色も取り除き、光出力の向上を図ることができる。また、一方でアフターグローを短くすることができ、劣化も抑制される。

【0054】上述した説明からも明らかなように、本発明に係るセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備え、光出力特性を改善させたセラミックシンチレータであって、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと；前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を900～1200°Cで熱処理するプロセスと；そして、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと；を経て形成されたことを特徴としている。

【0055】以下、このようなセラミックシンチレータが、如何なる技術分野に適用されるかについて、図8ないし図12を用いて第2ないし第4実施形態により詳細に説明する。

【0056】図8は、上述した第1実施形態に係るセラミックシンチレータを用いて組み立てた第2実施形態に係るシンチレータブロックを示す平面図である。同図において、シンチレータブロック20は、図1または図2に示すようなセラミックシンチレータ1を多数縦横に並べて構成されて、隣接するセラミックシンチレータ1の間に反射材23が介挿されている。このように構成されたシンチレータブロックは、後述する光電変換部およびコリメータと組み合わせてX線検出器に搭載される。

【0057】すなわち、この第2実施形態に係るシンチレータブロックは、矩形の棒状に形成されたセラミックシンチレータを縦横方向に複数集積させて構成され、前記セラミックシンチレータは、原材としての焼結体の表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態にあり、かつ、隣接するセラミックシンチレータの間に反射材が介挿されていることを特徴としている。

【0058】図示されない光電変換部からの出力電流値は管電圧120kV, 200mAの条件でX線を照射した場合、前述した比較例2のシンチレータを用いて作成したX線検出器の出力電流値と比較して30%高かった。また、シンチレータ間の出力のばらつきは5%以内であり、得られた画像には検出器に起因するリング状のアーチファクトは見られなかった。

【0059】図9ないし図11は、本発明の第3実施形態に係るX線検出器を説明するための概略的な構成図である。図9において、X線検出器19は、シンチレータブロック20と、光電変換部21と、を備えている。光電変換部21は、図10に示すように、複数のフォトダイオード22を1次元方向に配置して組み立てられている。この光電変換部21の上方には、図8の第2実施形態の箇所でも説明したシンチレータブロック20が配置されており、この詳細な構成が図11に示されている。図9および図11において、上述したシンチレータ1を複数本配列し、あるシンチレータ1と隣接するシンチレータ1との間には、シンチレータの光を反射する反射材23が複数個介挿されている。シンチレータブロック20の上方には、X線の入射方向を規制するコリメータ24が設けられており、斜め方向より入射されるX線を遮断してシンチレータブロック20に対して垂直に入射するX線のみを導いている。

【0060】第2実施形態でも述べたように、このX線検出器19に管電圧120kVで200mAの条件でX線を照射したときの出力電流値を測定したところ、上述した比較例2により作成したシンチレータを用いたX線検出器に比べて30%高い値が得られた。また、シンチレータ間の出力のばらつきも、上述したように5%以

内であった。また、得られたCT画像には検出器に起因するアーチファクトが見られなかったことも第2実施形態と同様である。

【0061】したがって、この第3実施形態に係るX線検出器は、X線の入射方向を規制するコリメータと、反射材を介して縦列方向に整列されたセラミックシンチレータよりなるシンチレータブロックと、このシンチレータブロックの各セラミックシンチレータに対応してフォトダイオードが配列された光電変換部と、を備えるX線検出器であり、前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備えると共に、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を900～1200°Cで熱処理するプロセスと、そして、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと；を経て形成されていることを特徴としている。

【0062】次に、第3実施形態で説明したX線検出器19を用いた第4実施形態としてのCT撮像装置について、図12ないし図14を参考しながら説明する。図12において、第3実施形態で説明したX線検出器19は、被験者の撮像部位を安置する円筒の内壁に弧状に張り付けられている。このX線検出器19が張り付けられた円弧の略々中心には、X線を射出するX線管26が常時X線検出器19に向かってX線を射出するように設けられている。このX線管26とX線検出器19とは、固定された被験者27を中心にしてX線による撮像を行ないながら、図12に円弧状の矢印により示すように回動することにより異なる角度から立体的に画像を得るものである。

【0063】X線検出器19は、図9を用いて説明した第3実施形態のX線検出器19に相当しており、詳細図示は省略してあるが、X線管26側から順にコリメータ、シンチレータブロック、光電変換部が設けられている。符号28は、X線検出器19の図示されない光電変換部（図9では符号21）と演算処理機能を備えるコンピュータ29とを結ぶ信号線であり、光電変換部の曲面状に形成された48ないし50個ほどのブロックの1つひとつとの間に設けられている。このコンピュータ29に入力された信号は、コンピュータ29の例えれば中央処理装置（CPU—Central Processing Unit）により演算処理されることにより画像表示用のディスプレイ30の画面上に被験者画像31として表示されることになる。

【0064】図13は、X線CT装置により被験者27の画像が角度を徐々に変化させながら立体的に撮像されていく動作を説明するため断面図であり、例えれば被験者

27が仰臥した状態で安静にしている場合に、X線を出射するX線管26と出射され被験者を透過したX線を検出するX線検出器19とが、それぞれ26Aおよび19Aの位置から26Bおよび19Bの位置を経て再び26Aおよび19Aの位置に戻るまでX線の照射と検出とを継続することにより、ディスプレイ30には360度の全ての角度から撮像された被験者の画像31が表示される。また、得られた画像をコンピュータ29により処理することにより、必要により特定部位で輪切り状態に表示された断層映像を表示することも可能である。

【0065】以上のような撮像動作により立体的または断層的な所望X線映像を得ることができる。図15の説明を多少繰り返すことなるが、X線検出器19の構成について、図14を用いて説明する。図14において、X線検出器19は矩形状のセラミックシンチレータ1と、このセラミックシンチレータ1の一面を除いて全ての面を覆う反射膜3と、反射膜3により覆われていない一面に接着層32を介して張り付けられたシリコン(Si)フォトダイオード2と、このフォトダイオード2により光電変換された信号を信号線28を介してコンピュータ29に導出するための出力端子33と、を備えており、図15のコンピュータ処理部4が図12においてはコンピュータ29に相当する。

【0066】したがって、この第4実施形態に係るX線CT撮像装置は、所定の角度で拡散する方向にX線を出射するX線管と、撮像対象を介して前記X線管より出射されたX線を検出するためコリメータ、シンチレータブロックおよび光電変換部を含むX線検出器と、前記光電変換部の検出信号を入力して演算処理するコンピュータと、このコンピュータの処理により再生されたX線による画像を表示するディスプレイと、を備えるものであり、前記X線検出器のシンチレータブロックは、反射材を介して縦列方向に整列された複数のセラミックシンチレータよりも、このセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、この焼結体の表面に形成された希土類酸化物相と、を備えると共に、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなるシンチレータの原材としての焼結体および硫化物を配置するプロセスと、前記容器中に配置された前記焼結体および前記硫化物を900～1200°Cで熱処理するプロセスと、前記密閉容器より取り出され、表面に酸化物相および硫化物相が析出した焼結体の表面を研磨するプロセスと；を経て形成されているという特徴を備えている。

【0067】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明に係るセラミックシンチレータおよびその製造方法並びにこのセラミックシンチレータを用いたX線検出器およびX線CT撮像装置によれば、セラミックシンチレータの焼結時の酸素欠損やイオウ欠損を埋め、歪みや応力を取

り除き内部着色を軽減させ、さらに切断加工に伴う表面着色も取り除き、光出力の向上を図ることができる。

【0068】また、一方でアフターグローを短くすることができ、劣化も抑制される。これにより、このような優れたセラミックシンチレータをX線検出器およびX線CT撮像装置に適用することにより、優れた光出力特性により鮮明な画像の検出が可能となり、また、CT撮像装置のディスプレイ上にも高品質の鮮明画像を表示することが可能となる。このように、本願発明に係るセラミックシンチレータを用いることによりX線検出器およびCT撮像装置に至るまで、様々な適用分野にも種々の優れた効果を奏すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1実施形態に係るセラミックシンチレータの製造方法に用いる二重るつぼの概略を示す断面図。

【図2】硫化物相および酸化物相が表面に析出したセラミックシンチレータを示す斜視図。

【図3】第1実施形態に係るセラミックシンチレータの透過スペクトルを示す図。

【図4】ヘイズ(拡散透過率/全透過率)の測定法を示す概略図。

【図5】ヘイズ(拡散透過率/全透過率)の測定法を示す別の概略図。

【図6】実施例3～14の硫化物、熱処理条件、表面相の割合、光出力を示す表。

【図7】実施例16～18の出発原料、硫化物、熱処理条件、表面相の割合、光出力を示す表。

【図8】第2実施形態に係るシンチレータブロックを示す平面図。

【図9】第3実施形態に係るX線検出器を示す構成図。

【図10】図9のX線検出器に用いられる光電変換部を示す平面図。

【図11】シンチレータおよび反射材を含むブロックを示す斜視図。

【図12】第4実施形態に係るX線CT装置の全体構成を示す断面図。

【図13】図12のX線CT装置における撮像動作を説明する平面図。

【図14】第4実施形態のX線CT装置に用いられる固体X線検出器の概略構成を示す断面図。

【図15】セラミックシンチレータを用いた放射線検出器の概略構成を示す断面図。

【符号の説明】

1 セラミックシンチレータ

5 小るつぼ

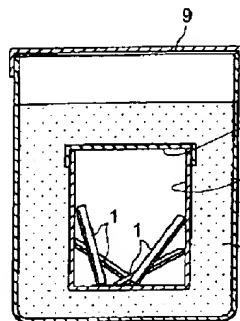
7 大るつぼ

8 硫化物粉体

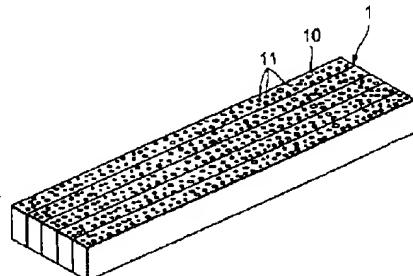
10 基材

11 赤色島部

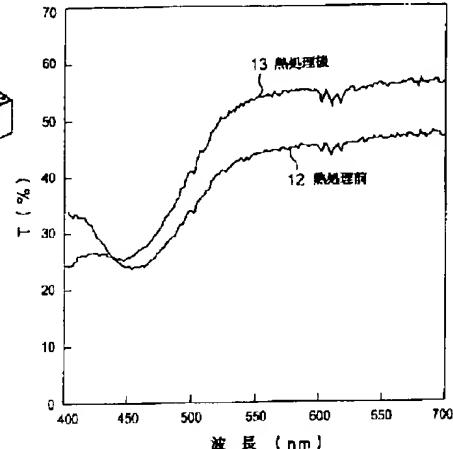
【図1】



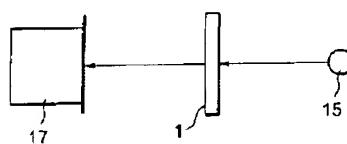
【図2】



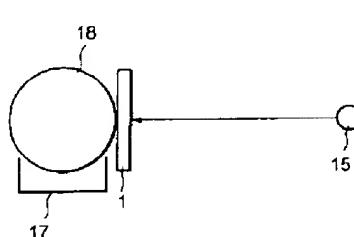
【図3】



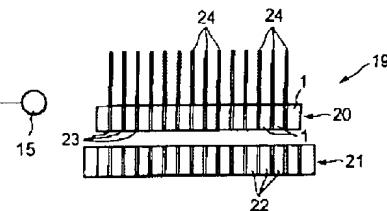
【図4】



【図5】



【図9】



【図6】

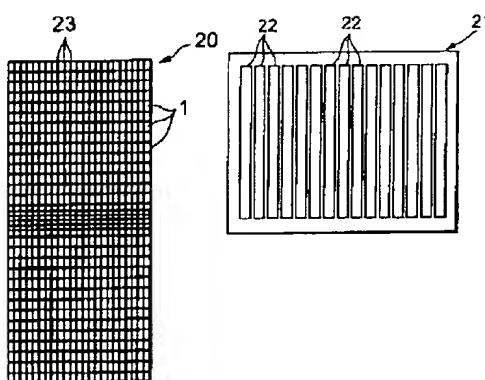
【図7】

実施例	破砕物	熱処理条件	重量Gd ₂ O ₃ の割合	光出力(Gd ₂ O ₃ 比)
3	BaGa ₂ S ₄	100°C 5h	50%	190%
4	CaAl ₂ S ₄	100°C 5h	70%	189%
5	Y ₂ O ₂ S	100°C 5h	50%	189%
6	Gd ₂ O ₃ S	1000°C 10h	82%	187%
7	ZnS	1000°C 5h	60%	190%
8	鍍銀	900°C 5h	50%	150%
9	Y ₂ O ₂ S:Eu	1150°C 5h	82%	190%
10	ZnS:Ag	1000°C 20h	40%	180%
11	Gd ₂ O ₃ :Tb	1100°C 5h	40%	190%
12	CaGa ₂ S ₄	1100°C 5h	40%	190%
13	Y ₂ O ₂ S:Tb	1150°C 5h	80%	190%
14	Gd ₂ O ₃ :Eu	1100°C 5h	40%	190%

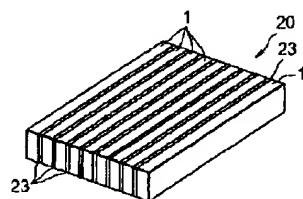
実施例	出発原料	破砕物	熱処理条件	Gd ₂ O ₃ の割合	光出力(Gd ₂ O ₃ 比)
16	Gd ₂ O ₃ -Pr-Ce	S	1100°C 5h	80%	150%
17	Gd ₂ O ₃ :Tb	S	1100°C 5h	80%	150%
18	Gd ₂ O ₃ :Eu	S	1100°C 5h	80%	150%

【図8】

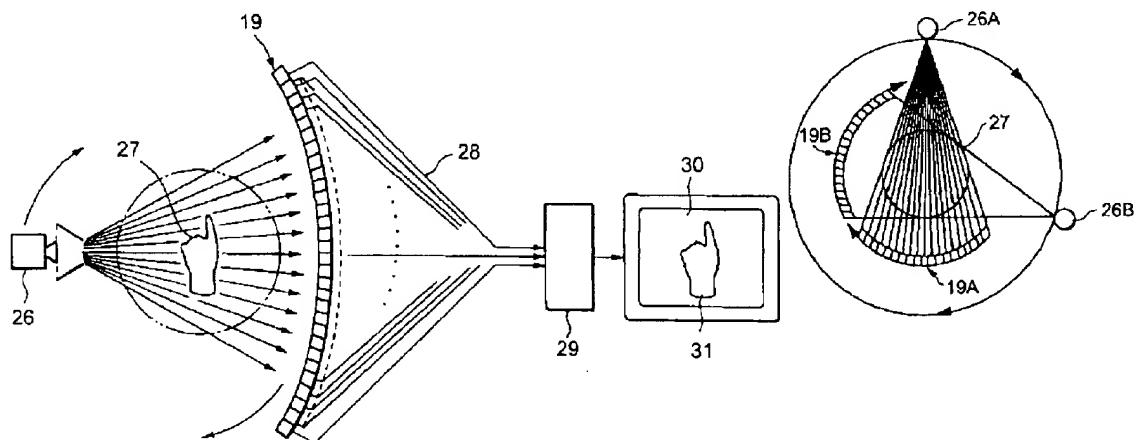
【図10】



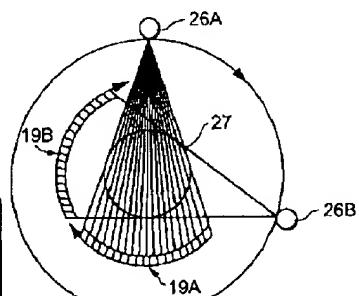
【図11】



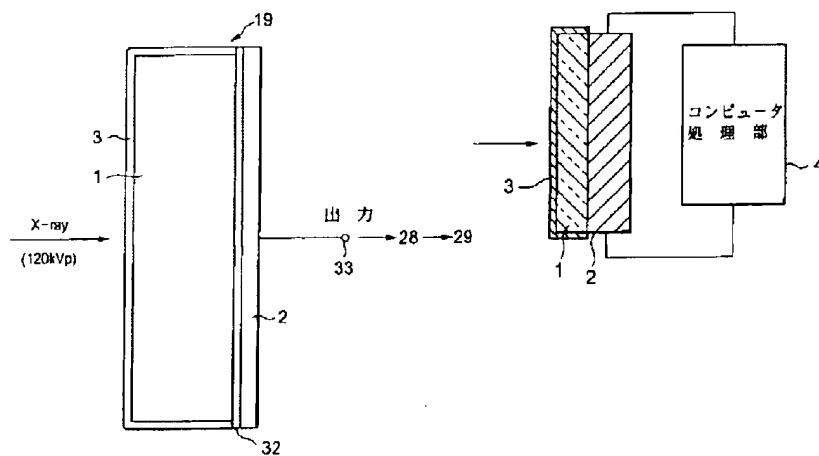
【図12】



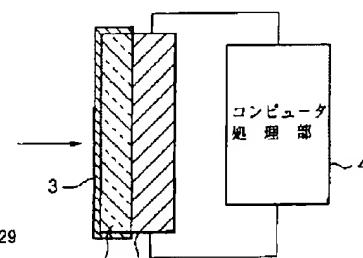
【図13】



【図14】



【図15】



【手続補正書】

【提出日】平成11年11月17日(1999.11.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】セラミックシンチレータの製造方法、セラミックシンチレータ、シンチレータブロック、X線検出器およびX線CT撮像装置

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SO_2 および SO_3 の少なくとも 1 種を生成するステップと、

SO_2 および SO_3 の少なくとも 1 種と希土類オキシ硫化物からなる焼結体とを 900°C 以上 1200°C 以下で反応させるステップと、

前記ステップの反応により前記焼結体の表面に希土類酸化物相を形成するステップと、

を備えることを特徴とするセラミックシンチレータの製造方法。

【請求項2】実質的に密閉された酸素を含有する容器中

に、希土類オキシ硫化物からなる焼結体および硫化物を配置するステップと、前記焼結体および硫化物を900°C以上1200°C以下で熱処理するステップと、を備えることを特徴とする請求項1に記載のセラミックシンチレータの製造方法。

【請求項3】実質的に密閉され酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなる焼結体および硫化物を配置するステップと、前記焼結体および前記硫化物を900°C以上1200°C以下で熱処理し、前記焼結体の表面に酸化物相および硫化物相を析出させるステップと、を備えることを特徴とするセラミックシンチレータの製造方法。

【請求項4】前記酸化物相および硫化物相を析出させるステップの後に、前記容器より取り出された前記焼結体の表面を研磨するステップを備えることを特徴とする請求項3に記載のセラミックシンチレータの製造方法。

【請求項5】希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相を備え、

前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態にあることを特徴とするセラミックシンチレータ。

【請求項6】前記表面の平均表面粗さRaが0.01μm以上0.80μm以下であることを特徴とする請求項5に記載のセラミックシンチレータ。

【請求項7】前記希土類酸化物相は、前記表面の10%以上90%以下であることを特徴とする請求項5に記載のセラミックシンチレータ。

【請求項8】希土類オキシ硫化物相からなる焼結体の表面で希土類硫化物相および希土類酸化物相が分散状態にあるセラミックシンチレータと、隣接する前記セラミックシンチレータ間に介插された反射材と、を具備し、前記セラミックシンチレータを複数集積させたことを特徴とするシンチレータブロック。

【請求項9】X線の入射方向を規制するコリメータと、反射材を介して整列されたセラミックシンチレータとなるシンチレータブロックと、前記シンチレータブロックの各セラミックシンチレータに対応してフォトダイオードが配置された光電変換部と、を備え、

前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、

前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相を有し、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態であることを特徴とするX線検出器。

【請求項10】所定の角度で拡散するX線を出射するX線管と、

コリメータ、シンチレータブロックおよび光電変換部を有するX線検出器と、前記光電変換部の検出信号が入力されるコンピュータと、前記コンピュータの出力を表示するディスプレイと、を備え、前記シンチレータブロックは、反射材を介して整列された複数のセラミックシンチレータよりなり、前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とを有し、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態であることを特徴とするX線CT撮像装置。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の第1の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法は、SO₂およびSO₃の少なくとも1種を生成するステップと、SO₂およびSO₃の少なくとも1種と希土類オキシ硫化物からなる焼結体とを900°C以上1200°C以下で反応させるステップと、前記ステップの反応により前記焼結体の表面に希土類酸化物相を形成するステップと、を備えるものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】また、本発明の第2の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法は第1の構成に係る製造方法において、実質的に密閉され酸素を含有する容器中に希土類オキシ硫化物からなる焼結体および硫化物を配置するステップと、前記焼結体および硫化物を900°C以上1200°C以下で熱処理するステップとを備えるものである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】また、本発明の第3の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法は、実質的に密閉され、酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなる焼結体および硫化物を配置するステップと、前記焼結体および前記硫化物を900°C以上1200°C以下で熱処理

し、前記焼結体の表面に酸化物相および硫化物相を析出させるステップと、前記容器より取り出された前記焼結体の表面を研磨するステップとを備えることを特徴とする。また、本発明の第4の構成に係るセラミックシンチレータの製造方法は、第3の構成に係る製造方法において、前記酸化物相および硫化物相を析出させるステップの後に、前記容器より取り出された前記焼結体の表面を研磨するステップを備えることを特徴としている。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】また、本発明の第5の構成に係るセラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とを備え、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態にあることを特徴とする。このような構成にすることにより、シンチレータの発光効率を向上させ、アフターグローを短くし、劣化を低減することが可能となる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】また、本発明の第6の構成に係るセラミックシンチレータは、第5の構成に係るセラミックシンチレータにおいて、前記表面の平均表面粗さRaが0.01μm以上0.80μm以下であることを特徴とする。また、本発明の第7の構成に係るセラミックシンチレータは、第5の構成に係るセラミックシンチレータにおいて、前記希土類酸化物相は、前記表面の10%以上90%以下であることを特徴とする。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】また、本発明の第8の構成に係るシンチレータブロックは、希土類オキシ硫化物相からなる焼結体の表面で希土類硫化物相および希土類酸化物相が分散状態にあるセラミックシンチレータと、隣接する前記セラミックシンチレータ間に介挿された反射材と、を具備し、前記セラミックシンチレータを複数集積させたことを特徴としている。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】また、本発明の第9の構成に係るX線検出器は、X線の入射方向を規制するコリメータと、反射材を介して整列されたセラミックシンチレータよりなるシンチレータブロックと、前記シンチレータブロックの各セラミックシンチレータに対応してフォトダイオードが配置された光電変換部と、を備え、前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とを有し、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態であることを特徴としている。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】また、本発明の第10の構成に係るX線CT撮像装置は、所定の角度で拡散するX線を出射するX線管と、コリメータ、シンチレータブロックおよび光電変換部を有するX線検出器と、前記光電変換部の検出信号が入力されるコンピュータと、前記コンピュータの出力を表示するディスプレイと、を備え、前記シンチレータブロックは、反射材を介して整列された複数のセラミックシンチレータよりなり、前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とを有し、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態であることを特徴としている。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】本発明に係るセラミックシンチレータに用いられる希土類オキシ硫化物として好ましいものは、 $(M_{1-x}, Pr_x)_2O_2S$ 、 $(M_{1-y}, Tb_y)_2O_2S$ 、 $(M_{1-z}, Eu_z)_2O_2S$ (Mはイットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd))などである。特にMがGdの場合には、X線吸収係数が大きいためX線用シンチレータとして望ましい。なお、前記Prの賦活濃度x、Tbの賦活濃度y、Euの賦活濃度zは低すぎても高すぎても発光効率が低下するため、それぞれ

$$0.0001 < x < 0.01,$$

$$0.001 < y < 0.2,$$

$$0.001 < z < 0.2$$

の範囲内に設定することが望ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正内容】

【0054】上述した説明からも明らかのように本発明に係るセラミックシンチレータの製造方法は、実質的に密閉され、酸素を含有する容器中に、希土類オキシ硫化物からなる焼結体および硫化物を配置するステップと、前記焼結体および前記硫化物を900°C以上1200°C以下で熱処理し、前記焼結体の表面に酸化物相および硫化物相を析出させるステップと、前記容器より取り出された前記焼結体の表面を研磨するステップと、を備えることを特徴としている。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】したがって、この第3実施形態に係るX線検出器は、X線の入射方向を規制するコリメータと、反射材を介して整列されたセラミックシンチレータよりもシングルレータブロックと、前記シングルレータブロックの各セラミックシンチレータに対応してフォトダイオードが配置された光電変換部と、を備え、前記セラミック

シンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とを有し、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態であることを特徴としている。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】したがって、この第4実施形態に係るX線CT撮像装置は、所定の角度で拡散するX線を射出するX線管と、コリメータ、シンチレータブロックおよび光電変換部を有するX線検出器と、前記光電変換部の検出信号が入力されるコンピュータと、前記コンピュータの出力を表示するディスプレイと、を備え、前記シンチレータブロックは、反射材を介して整列された複数のセラミックシンチレータよりなり、前記セラミックシンチレータは、希土類オキシ硫化物からなる焼結体と、前記焼結体の表面に形成された希土類酸化物相とを有し、前記焼結体の前記表面で希土類硫化物相または前記希土類酸化物相が分散状態であることを特徴とする。

フロントページの続き

(72)発明者 松田直寿

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 高原武

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 福田幸洋

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内